

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 NOV 1999

WIPO PCT

Bescheinigung

EP99/8182

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Thermoplastische Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften"

am 10. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. September 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Eberl

Aktenzeichen: 198 51 676.2

Thermoplastische Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Homo- und/oder Copolymerisate und thermoplastische Formmassen mit verbesserten **mechanischen** Eigenschaften sowie deren Verwendung.

Thermoplastische Formmassen insbesondere solche, die Homo- und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polycarbonate sowie Polyester enthalten, sind aus einer Vielzahl Veröffentlichungen bekannt.

Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-Polymerisaten. Nur beispielhaft sei auf folgende Dokumente hingewiesen: DE-A-196 16 968, WO 97/40 092, EP-A-10 728 811, EP-A-315 868 (= US-A-4 937 285), EP-A-0 174 493 (US-A-4 983 658), US-A-5 030 675, JA-59 202 240, EP-A-0 363 608 (= US-A-5 204 394), EP-A-15 0 767 204, EP-A-0 611 798, WO 96/27 600, EP-A-0 754 531.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Polymerlatices zur Entfernung von Verunreinigungen oder Grobanteilen zu filtrieren. So wird beispielsweise in Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, Seiten 348 bis 356 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) sowie in DE-A-4 126 483 und US-A-4 747 959 die Filtration von Kautschuklatices beschrieben. Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften sind aus diesem Stand der Technik nicht bekannt.

Aus der EP-A-0 704 488 sind thermoplastische Formmassen mit einem Teilchen-durchmesser von 0,20 bis 0,35 µm bekannt. Ein Zusammenhang mit Reißdehnung, Thermostabilität, Rohton und Kerbschlagzähigkeit ist diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß Homo- und/oder Copolymerisate zur Verfügung zu stellen, die sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Reißdehnung, der Thermostabilität, des Rohtons und

der Kerbschlagzähigkeit, sowie durch eine besonders gleichbleibende Produktqualität auszeichnen.

Diese Aufgabe wird durch Homo- und/oder Copolymerivate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Vinylmonomere") ausgewählt aus der Gruppe der einfach oder mehrfach ungesättigten Olefine, wie Ethylen, Propylen, Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Vinylcyanide, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide, C₁-C₈-Alkylacrylate und -Methacrylate, wie 5 Methylacrylat und Methylmethacrylat, gelöst, die \leq 100 ppm Grobanteile mit mittleren Teilchendurchmessern von 200 bis 500 μm enthalten. Besonders bevorzugt sind Grobanteile in Mengen von \leq 50 ppm, insbesondere \leq 10 ppm.

10 Der Grobanteil der Homo-und/oder Copolymerivate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 200 μm liegt vorzugsweise bei weniger als 1000 ppm. Besonders bevorzugt sind Grobanteile von \leq 500 ppm, insbesondere von \leq 100 ppm. Ganz besonders bevorzugt sind Anteile von \leq 50 ppm.

15 Der Grobanteil der Homo- und/oder Copolymerivate liegt bei mittleren Teilchendurchmessern von 50 bis 100 μm , vorzugsweise bei \leq 10.000 ppm. Besonders bevorzugt sind bei diesen mittleren Teilchendurchmessern Grobanteile von \leq 5.000 ppm, insbesondere von \leq 1000 ppm. Ganz besonders bevorzugt sind Grobanteile von 20 \leq 500 ppm.

25 Der mittlere Teilchendurchmesser der eingesetzten Homo- und/oder Copolymerivate liegt vorzugsweise bei 0,04 bis 1 μm , vorzugsweise bei 0,1 bis 0,6 μm .

30 Der mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ (auch Teilchengröße genannt), ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Erfnungsgemäß werden die oben genannten Homopolymerisate oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt. Auch Mischungen verschiedener Homo- und/oder Copolymerisate sind geeignet.

5

Insbesondere kommen in Frage:

- kautschukfreie Vinylpolymerisate (A.1),
- 10 - kautschukhaltige Vinylpolymerisate, z.B. Ppropfpolymerisate von Vinylmonomeren auf einen Kautschuk (A.2),
- Mischungen aus kautschukfreien (A.1) und kautschukhaltigen (A.2) Vinylpolymerisaten.

15

Bevorzugte Vinylpolymerisate A.1 sind Copolymerisate aus einerseits Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (A.1.1) und andererseits Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertes Maleinimid oder Mischungen (A.1.2).

20

Die Copolymerisate können vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% A.1.1 und 50 bis 2 Gew.-% A.1.2 enthalten.

25

Besonders bevorzugte Copolymerisate A.1 sind solche aus Styrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat sowie aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat.

30

Die bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate A.1 besitzen vor-

zugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15.000 bis 200.000.

5 Weitere besonders bevorzugte Copolymerisate A.1 sind statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die z.B. durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus den entsprechenden Monomeren hergestellt werden können. Ihre Zusammensetzung kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Bevorzugt enthalten sie 5 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrideinheiten.

10

Anstelle von Styrol können diese Polymerisate auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

15

Die kautschukhaltigen Vinylpolymerisate A.2 umfassen z.B. Ppropf(co)polymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat, C₁-C₈-Alkylacrylate und -methacrylate. Solche Polymerisate sind z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben. Im allgemeinen sind die Polymerisate A.2 partiell vernetzt und besitzen im allgemeinen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%.

20

25

Bevorzugte kautschukartige Vinylpolymerisate A.2 sind Ppropfpolymerisate aus:

A.2.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teilen, einer Mischung aus

- A.2.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester oder Mischungen dieser Verbindungen und
- 5 A.2.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester, Maleinsäuranhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- 10 A.2.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teile Kautschuk-Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.
- 15 Bevorzugte Ppropfpolymerisate A.2 sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Alkylacrylaten oder -Methacrylaten gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-A-3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353)
- 20 beschrieben sind.
- 25 Besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-A-3 644 574) und in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.
- Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Ppropfkautschuke mit Kautschukgehalten von mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 55 Gew.-%.
- 30 Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate A.2 sind erhältlich durch Ppropfpolymerisation von

- α. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerisat A.2, von Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder von 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%; bezogen auf
5 Gemisch, Acrylnitril, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol oder kernsubstituierte Styrole oder eine Mischung daraus (als Ppropfauflage A.2.1) auf
- β. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen
10 auf Ppropfpolymerisat A.2, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β, Butadienresten (als Ppropfgrundlage A.2.2).

Im allgemeinen beträgt der Gelanteil der Ppropfgrundlage β mindestens 20 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Ppropfgrad G 0,15 bis 0,55.

15 Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

20 Das Butadienpolymerisat β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomerer, wie Styrol, Acrylnitril, C₁-C₄-Alkylester oder Acryl- oder Methacrylsäure (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether) enthalten. Bevorzugt ist Polybutadien.
25

Bei der Ppropfpolymerisation werden die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht vollständig auf die Ppropfgrundlage polymerisiert; erfindungsgemäß schließen Ppropfpolymerisate A.2 aber Produkte ein, die durch Polymerisation der Ppropfmonomere 30 in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden.

Weitere besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind Ppropfpolymerisate aus

τ. 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf A.2, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Ppropfgrundlage A.2.2 und

5

δ. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf A.2, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, als Ppropfmonomere A.2.1.

Die Acrylatkautschuke der Polymerisate A.2 sind vorzugsweise Polymerisate aus
10 Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₁₂-Alkylester, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-Alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat, 15 sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykol-dimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphtalat.
25

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphtalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

- 5 Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage τ .

- 10 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage τ zu beschränken.

- 15 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-Alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

- 20 Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß A.2.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

- 25 Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage A.2.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Ppropfpolymerisate A.2 können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

- 30 Erfindungsgemäß werden die Homo- und/oder Copolymerisate mittels Filtration erhalten. Die Filtration wird hierbei vorzugsweise drucklos durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird eine Filtration über einen Filter mit einer mittleren Maschenweite von $\leq 200 \mu\text{m}$ bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Maschenweiten von $\leq 150 \mu\text{m}$. Höchst bevorzugt sind Maschenweiten von $\leq 100 \mu\text{m}$.

5

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die mittlere Maschenweite $50 \mu\text{m}$ nicht unterschreitet; denn bei zu geringen Maschenweiten besteht die Gefahr zu hoher Scherkräfte. Zudem wird die Filtrationsgeschwindigkeit so verlangsamt, daß der Zeitaufwand zu hoch bzw. der Durchsatz zu stark vermindert wird.

10

Für die Filter kommen alle bekannten Materialien in Betracht. Hierzu zählen beispielsweise Metalle oder Gewebe aller Art.

15

Die mittels der beschriebenen Filtration hergestellten erfundungsgemäßen Homo- und/oder Copolymerivate zeichnen sich durch eine signifikante Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften aus. Insbesondere sind die Reißdehnung, der Rohton, die Thermostabilität und die Kerbschlagzähigkeit in einem nicht vorhersehbaren Maß verbessert. Zudem weisen sie eine überraschend gleichbleibende Produktqualität auf.

20

Erfindungsgemäß können die beschriebenen Homo- bzw. Copolymerivate teilweise durch andere Thermoplaste ersetzt werden. Die anderen Thermoplaste sind vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem Thermoplasten der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester, vorzugweise Polyalkylenterephthalate, und übliche (Co)Polymerivate gemäß der oben beschriebenen Komponente A.1, jedoch ohne den erfundungsgemäßen Grobanteil von Teilchen.

25

Weiterhin können die erfundungsgemäßen Formmassen weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe der Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinstteilige anorganische Verbindungen und Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

30

Die thermoplastischen Formmassen enthalten vorzugsweise

- A. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Homo- und/oder Copolymerisate,
5
- B. 40 bis 99, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile Polycarbonate und/oder Polyestercarbonate,
10
- C. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile Copolymerisate aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrol oder Mischungen davon und Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen davon,
15
- D. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew.-Teile Polyalkylenterephthalat.

Die Summe aller Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen ergibt 100.

- 20 Ein Teil der Komponente A kann auch durch übliche ABS-Polymerisate ersetzt werden.

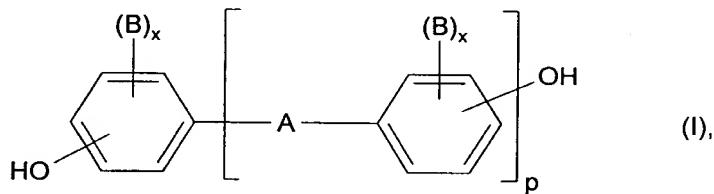
Geeignete Polycarbonate und/oder Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

- 30 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aroma-

tischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielseise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise
 5 Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

10

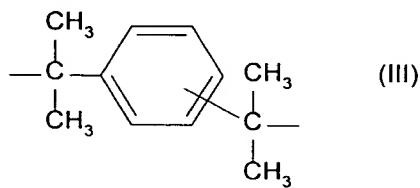
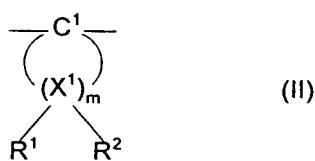


wobei

15

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

5

p 1 oder 0 sind, und

R¹ und R² für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

10

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

15

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxylphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25

30

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

5

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittel-molekulargewichte (\bar{M}_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

20

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenoli-schen Gruppen.

25

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstel-lung erfindungsgemäßer Copolycarbonate können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugs-weise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Dipheno-len) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden.

30

Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbe-

kannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copoly-carbonate wird z.B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

15 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

20 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

30 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (s. dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten, 2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. 25 Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

5 Die Polycarbonate können auch teilweise durch Polyester ersetzt werden.

Bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate. Diese sind Reaktionsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen und cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch), Band 15 VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

20 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylen-glykol und/oder Butandiol-1,4-Reste. Neben Terephthalsäureresten sind 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbon-säure, Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain- oder Cyclohexandiessigsäure. Neben 25 Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Resten sind 0 bis 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethyl-propandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1-4-Di-(β -hydroxyethoxyphenyl)-propan, 2,4-Di-hydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan 30

und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylethan und -propan und Pentraerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

10

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure (oder deren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. deren Dialkylestern) und Ethandiol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind sowie deren Mischungen.

15

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Diole hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate. In den Copolyestern können die verschiedenen Diolreste in Form von Blöcken oder statistisch verteilt vorliegen.

20

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,4 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Tl.) bei 25°C.

25

Ferner können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen Flammenschutzmittel enthalten. Dabei sind sowohl halogenhaltige als auch halogenfreie Verbindungen geeignet. Die Flammeschutzmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 35, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten A-D, zugesetzt werden.

30

Geeignete Halogenverbindungen sind organische Chlor- und/oder Bromverbindungen, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen

stabil sind, so daß keine korrosiven Gase freigesetzt werden und die Wirksamkeit dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Halogenhaltige Verbindungen sind beispielsweise

5

1. Chlorierte und bromierte Diphenyle, wie Octachlordiphenyl, Decachlordiphenyl, Octabromdiphenyl, Decabromdiphenyl.

10

2. Chlorierte und bromierte Diphenylether, wie Octa- und Decachlordiphenylether und Octa- und Decabromdiphenylether.

15

3. Chloriertes und bromiertes Phthalsäureanhydrid und seine Derivate, wie Phthalimide und Bisphthalimide, z.B. Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrabromphthalimid, N,N'-Ethylen-bis-tetrachlor- und N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, N-Methyltetrachlor- und N-Methyltetrabromphthalimid.

20

4. Chlorierte und bromierte Bisphenole, wie 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25

5. 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2 bis 20.

25

Bromverbindungen werden gegenüber den Chlorverbindungen bevorzugt und halogenfreie Verbindungen gegenüber diesen.

30

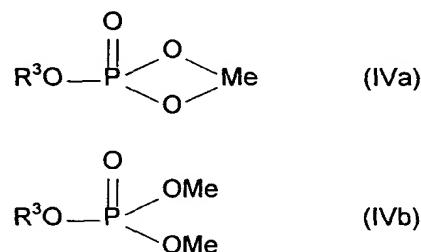
Vorzugsweise als Flammenschutzmittel geeignet sind alle üblicherweise hierfür verwendeten Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphinoxide und Derivate von Säuren des Phosphors und Salze von Säuren und Säurederivaten des Phosphors.

Bevorzugt werden Derivate (z.B. Ester) von Säuren des Phosphors und deren Salze, wobei Säuren des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, phosphorige Säure, auch jeweils in dehydratisierter Form einschließt, Salze bevorzugt Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren sind und auch deren Derivate (beispielsweise teilveresterter Säuren) eingeschlossen sind.

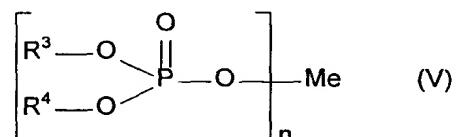
5

Als Phosphorverbindungen geeignet sind z. B. Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (IVa) und (IVb),

10



oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (V)



worin

15

R^3 und R^4 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₂₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten, oder im Falle der Formel (V) R^3 und R^4 gemeinsam eine Alkyl-Kette bilden,

20

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. und 3. Hauptgruppe und VIII, IB und IIB der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und

n durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird.

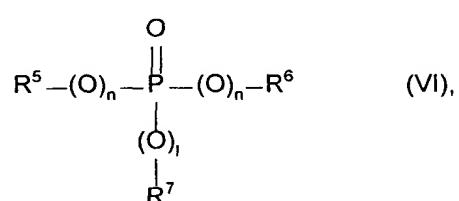
R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C₁-C₁₅-, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C₁-C₆-, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl (wie Benzyl).

10 Als Metalle Me sind Metalle aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe bevorzugt.

Besonders bevorzugt steht Me für Mg, Ca, Ba, Bor, Al oder Zn.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsverfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Verfahren, ausgehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A-0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).

20 Weiterhin sind als Flammeschutzmittel Phosphorverbindungen der Formel (VI) geeignet,



in der

25 R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes C₅- oder C₆-

Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes C₆-C₃₀-Aryl, und

"n" und "l" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

5

Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 beschrieben.

10

Gegebenenfalls halogenierte C₁-C₈-Alkylreste gemäß (VI) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

15

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C₅-oder C₆-Cycloalkyle gemäß (VI) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C₅- oder C₆-Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

20

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte und/oder aralkylierte C₆-C₃₀-Arylreste gemäß (VI) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

25

Bevorzugt stehen R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl oder Naphthyl. Besonders bevorzugt stehen R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl.

30

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen gemäß Formel (VI) sind z.B. Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat,

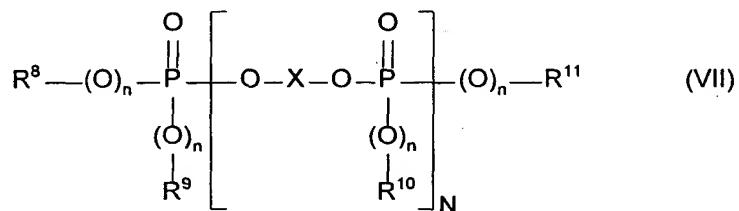
Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methanphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäuredipentylester und Phenylphosphonsäurediethylester.

5

Geeignete Flammeschutzmittel sind auch dimere und oligomere Phosphate, wie beispielsweise in der EP-A-0 363 608 beschrieben.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Flammeschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) enthalten,



15

In der Formel stehen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} , unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl.

20

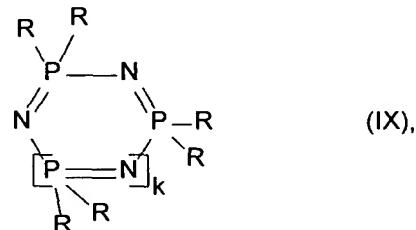
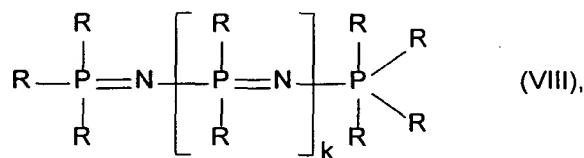
Bevorzugt stehen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

25

X in der Formel (VII) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (I) ab. Besonders bevorzugt sind Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivaten.

- n in der Formel (VII) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.
- 5 N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.
- 10 Einsetzbar sind auch Mischungen aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (VI) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen wie in EP-A-363 608 beschrieben sowie Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.
- 15 Monophosphorverbindungen der Formel (VI) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.
- 20 Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (VII) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.
- 25 Die genannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-363 608, EP-A-640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Phosphorverbindungen gehören auch lineare Phosphazene gemäß Formel (VIII) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (IX)



5 worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-

10 Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

15 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazene, Phenoxyphosphazene, Methylphenoxyphosphazene, Aminophosphazene und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazene.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (VIII) und (IX) können verschieden sein.

- 5 Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A-728 811, DE-A-1 961 668 und WO 97/40 092 beschrieben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen vorzugsweise 0,05 bis 5, besonders bevorzugt 0,1 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, bezogen auf die
10 Gesamtmasse, fluorierte Polyolefine enthalten. Geeignete fluorierte Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C. Ihre Fluorgehalte betragen vorzugsweise 65 bis 76, insbesondere 70 bis 76 Gew.-%. Ihre mittlere Teilchendurchmesser d_{50} betragen im allgemeinen 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten
15 Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate.

20 Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971,
25 Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

30 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale

bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z.B. US-Patent 2 393 967.) Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 5 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate. Sie haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und 10 eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten 15 von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können ferner feinstteilige anorganische Verbindungen enthalten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 20 0,1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmenge. Diese können vorzugsweise aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem 25 Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium bestehen.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige 30 Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

- Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, Si, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Des Weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.
- 10 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.
- 15 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.
- 20 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.
- 25 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, die Cofällung von Dispersionen der oben beschriebenen Komponenten der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- 5 Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.
- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.
- 15 Die Bestandteile können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden. In speziellen Fällen kann es günstig sein, aus den niedermolekularen Additiven und den Magnesium-Aluminium-Silikaten Vormischungen herzustellen.
- 20 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.
- 25 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfundungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR)
- 5 2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
- 10 7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierter Transportbehältnisse
- 15 12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte

20

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

25

Im folgenden wird die Erfundung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

Beispiele

Komponente A

5 **A1 (Vergleich)**

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch
10 Emulsionspolymerisation.

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm beträgt 3800 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

15

A2 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten
20 Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,35 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm beträgt 4100 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

A3

Erfindungsgemäßes Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus
30 Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen

vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm des erfindungsgemäßes
5 Ppropfpolymerisats ist kleiner 50 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

A4

10 Erfindungsgemäßes Ppropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,35 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15 Der Grobanteil des Teilchendurchmessers 200 bis 500 μm des erfindungsgemäßes Ppropfpolymerisats ist kleiner 50 ppm (Bestimmung durch Naßsiebung mit anschließender gravimetrischer Mengenbestimmung des Grobanteils).

Komponente B

20 Lineares Polycarbonat auf der Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252 gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0.55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A-C erfolgt auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 1801 A an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm bei Raumtemperatur.

10 Die Reißdehnung DR wird im Rahmen der Bestimmung des Zug-E-Moduls nach Methode ISO 527 an F3 Schulterstäben bestimmt.

Der Yellowness Index wird nach ASTM D 1925 bestimmt.

15 Bei der Thermostabilität werden Musterplättchen (60x40x2 mm) bei einer Werkzeugtemperatur von 80°C und einer Massetemperatur von 260 bis 300°C gespritzt. Die Massetemperatur wird in 10°C Schritten durchlaufen; die Verweilzeit der Masse im Zylinder beträgt 6 min.

Es erfolgt eine visuelle Beurteilung der Oberfläche nach folgenden Kriterien:

Symbol	Beurteilung
0	nicht geprüft
5	1 i.o., glatte Oberfläche, keine Aufrisse
	2 Spuren von Zersetzung, glatte Oberfläche, kleine, noch erkennbare Aufrisse
	3 Minimale Zersetzung, glatte Oberfläche, bis 5 blasige Aufrisse
	4 Leichte Zersetzung, glatte Oberfläche, 5 bis 10 blasige Aufrisse
10	5 Mittlere Zersetzung, augerissene blasige Oberfläche, etwa zur Hälfte noch glatt
	6 Starke Zersetzung, aufgerissene Oberfläche, noch glatte Stellen erkennbar
	7 Sehr starke Zersetzung, Schaum-Charakter
15	8 Schaumbildung, spritzt aus Düse, nicht abspritzbar

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2	3 (Vergleich)	4
Komponenten Gewichtsanteile				
A1	24,0	-	-	-
A2	-	-	24,0	-
A3	-	24,0	-	-
A4	-	-	-	24,0
B	43,0	43,0	43,0	43,0
C	33,0	33,0	33,0	33,0
Eigenschaften				
a _k (ISO 1801 A) kJ/m ²	81,1	90,0	72,1	92,8
DR (ISO 527) %	35,5	80,2	15,8	79,5
YI			39,40	38,84
Thermo-stabilität 260°C			2	1
Thermo-stabilität 270°C			2	2
Thermo-stabilität 280°C			3	2
Thermo-stabilität 290°C			4	4
Thermo-stabilität 300°C			6	5

Tabelle 2: Zusammensetzungen und Eigenschaften der ABS-Formmassen

Beispiel	1	2 (Vergleich)	3	4 (Vergleich)
Komponenten Gewichtsanteile				
A1	-	40	-	-
A2	-	-	-	40
A3	40	-	-	-
A4	-	-	40	-
C	60	60	60	60
Eigenschaften				
a_k (ISO 1801 A) kJ/m ²	19,0	14,6	21,1	19,5
a_k (ISO 1801 A) kJ/m ²	110	79	155	84
DR (ISO 527) %	17,4	8,6	9,6	6,7
YI	37,3	38,4	35,6	38,0

Patentansprüche

1. Homo- und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der einfach oder mehrfach ungesättigten Olefine, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Vinylcyanide, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide, Chloropren, C₁-C₈-Alkylacrylate und -Methacrylate, die weniger als 100 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 200 bis 500 μm enthalten.
5
2. Homo- und/oder Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 50 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 200 bis 500 μm enthalten.
10
3. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 1000 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 200 μm enthalten.
15
4. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 500 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 200 μm enthalten.
20
5. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 10.000 ppm Grobanteile mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 bis 100 μm enthalten.
25
6. Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ≤ 5000 ppm Grobanteile mit einem Teilchendurchmesser von 50 bis 100 μm enthalten.

7. Thermoplastische Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Homo- und Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.
8. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Propfpolymerisate harzbildender Vinylpolymere aus einem Kautschuk enthalten.
9. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermoplastische Polycarbonate und/oder Polyester-carbonate enthalten.
10. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyester enthalten.
11. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Flammenschutzmittel enthalten.
12. Thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie anorganische Verbindungen enthalten.
13. Thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyolefine enthalten.
14. Verwendung der Homo- und/oder Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formmassen.
15. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 13 zur Herstellung von Formkörpern.
- 30 16. Formkörper erhältlich aus Formmassen nach einem der Ansprüche 7 bis 13.

Thermoplastische Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Homo- und/oder Copolymerisate die ≤ 100 ppm Grobanteile mit einem Teilchendurchmesser von 200 bis 500 μm enthalten, thermoplastische Formmassen enthaltend diese Homo- und/oder Copolymerisate sowie die Verwendung der Homo- und/oder Copolymerisate und der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper selbst.

